Die Eigenschwingungen tetraederförmiger Molekeln (SO_4^{--})

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Karl Theodor Bubenzer-Rolan
aus Charlottenburg

Berlin 1926

Verlagsbuchhandlung Julius Springer

Referent: Herr Prof. Dr. M. Born

Dekan: Herr Prof. Dr. R. Courant

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 1925

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Sonderdruck aus Zeitschrift für Physik Band 39, Heft 7

1. Im allgemeinen stellt eine Molekel ein sehr kompliziertes Gebilde dar, dessen Energie von der Bewegung der Atomkerne, Elektronen und des ganzen Systems in verwickelter Weise abhängt. Zur Berechnung der gröbsten Eigenschaften einer Molekel hat man in mehreren Arbeiten[1]) folgende Vereinfachungen vorgenommen: Polare Bindung der Partikel; zur Stabilisierung werden Abstoßungskräfte, die durch ein Potenzgesetz dargestellt werden, herangezogen; ferner wird die Polarisierbarkeit der Ionen berücksichtigt, d. h. zur Energie kommt noch hinzu die elektrostatische Wirkung der durch die Deformation der Ionen erzeugten Dipole und die quasielastische Energie der Dipole.

In dieser Arbeit sollen die ultraroten Schwingungen von fünfatomigen Molekeln behandelt werden, deren Bau so zu denken ist, daß vier gleichartige Atome ein reguläres Tetraeder bilden, in dessen Mittelpunkt ein fünftes Atom sich befindet. Solche findet man in Kristallen als selbständige Atomgruppen, Radikale. Zum Beispiel SO_4^{--}, SeO_4^{--}, CrO_4^{--}.

Diese Normalform ist in Strenge nur in regulären Kristallen zu erwarten. An solchen sind keine Messungen ausgeführt. Bei den untersuchten Kristallen hat man es daher meist mit etwas deformierten Modellen zu tun. So findet Wyckoff[2]) bei einachsigen Kristallen, daß von den vier O-Atomen ein O-Atom so verschoben ist, daß aus dem Tetraeder eine reguläre dreiseitige Pyramide wird. Die durch die Unsymmetrie hervorgerufene Aufspaltung der mehrfachen Schwingungen ergibt sich formal aus den Untersuchungen von Brester[3]), der aus

---

[1]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924; W. Heisenberg, ebenda **26**, 196, 1924; H. Kornfeld, ebenda **26**, 205, 1924; Fr. Hund, ebenda **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.

[2]) Wyckoff, Amer. Journ. of Science **5**, 209, 1923.

[3]) C. J. Brester, ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924.

den geometrischen Eigenschaften verschiedener Punktsysteme auf die diesen eigenen Schwingungsformen geschlossen hat. Wir sehen aber von den Verzerrungen des Modells durch Nachbarn ab. Es zeigt sich nämlich an den Reflexionsmessungen an Sulfaten, Selenaten usw., daß die Bindung der Radikale an das Kation als äußere Kraft in erster Näherung vernachlässigt werden kann, da die inneren Schwingungsfrequenzen der Radikale bei sämtlichen Sulfaten, Selenaten, Chromaten an nahezu derselben Stelle liegen.

Die Energie einer solchen tetraederförmigen Molekel wird, wenn man annimmt, daß nur die Eckpartikel deformiert werden:

$$\Phi = -2Ze^2\sum_{k=1}^{4}\frac{1}{r_{0k}} + 2e^2\sum_{k,j=1}^{4}\frac{1}{r_{kj}} + be^2\sum_{k=1}^{4}\frac{1}{r_{0k}^b} + \frac{1}{2\alpha}\sum_{k=1}^{4}\mathfrak{p}_k^2$$
$$-Ze\sum_{k=1}^{4}\frac{(\mathfrak{p}_k\,\mathfrak{r}_{0k})}{\mathfrak{r}_{0k}^3} + 2e\sum_{k,j=1}^{4}\frac{(\mathfrak{p}_k\,\mathfrak{r}_{kj})}{\mathfrak{r}_{kj}^3}. \qquad (1)$$

Hier ist Ze die Ladung der Mittelpunktspartikel, $-2e$ die Ladung der Eckpunktspartikel (um gleich den Fall des SO_4^{--} heranzuziehen), b die Abstoßungskonstante; ferner ist

$$\frac{1}{2\alpha}\sum_{k=1}^{4}\mathfrak{p}_k^2$$

die Energie der Dipole, wobei α, die „Polarisierbarkeit", eine dem Ion charakteristische Konstante ist, mittels deren sich das erzeugte Moment aus dem deformierenden Felde nach der Gleichung $\mathfrak{p} = \alpha\mathfrak{E}$ berechnet.

Man erhält aus der nachstehend geschilderten Lösung der Schwingungsgleichungen, die im Anschluß an die Untersuchungen von Brester ausgeführt ist, für ein streng tetraederförmiges Modell zwei dreifache, unpolarisierte Schwingungen [1]), deren Frequenzen im Falle des SO_4^{--} sind:

$$\omega_{1,2}^2 = \left(22{,}98\cdot\frac{1}{r^3} - 30{,}58\,\frac{\alpha}{r^6}\right)\cdot 10^4$$
$$\pm\sqrt{\frac{0{,}374}{r^6}\left(-346{,}8 + \frac{\alpha}{r^3}\,231{,}17 + \frac{\alpha^2}{r^6}\,577{,}7\right) + \left(22{,}98\cdot\frac{1}{r^3} - 30{,}58\,\frac{\alpha}{r^6}\right)^2}\cdot 10^4. \qquad (2)$$

$\omega_{1,2}^2$ stellt sich dar in Abhängigkeit von zwei Konstanten r und α (r = Gleichgewichtsabstand der Eckpartikel vom Mittelpunkt), die man nun umgekehrt aus den an Radikalen beobachteten Frequenzen berechnet.

---

[1]) Betreffs der Schwingungsformen vgl. S. 11.

Die Tatsache, daß positives ω^2 mit plausiblen Werten von r und α im Einklang steht, beweist die Stabilität der regulären Tetraederanordnung des SO_4^{--}-Ions.

Bei den Sulfaten fanden Cl. Schaefer und M. Schubert [1]) zwei Eigenschwingungen bei $9\,\mu$ und bei $16\,\mu$, die zweifellos dem SO_4^{--}-Ion angehören. Man erhält mit diesen Werten für die beiden Konstanten r und α:

$$r = 1{,}59 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}, \qquad \alpha = 1{,}49 \cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3. \tag{3}$$

Vergleichen wir diese Konstanten mit den aus anderen Arbeiten [2]) folgenden Werten für die Polarisierbarkeit von O^{--} und für den Abstand des O^{--}-Ions von einem positiven Ion:

α	r	
$3{,}1 \cdot 10^{-24}$	∞	O^{--}
$1{,}49 \cdot 10^{-24}$	$1{,}59 \cdot 10^{-8}$	SO_4^{--}
$1{,}34 \cdot 10^{-24}$	—	Al_2O_3
$0.88 \cdot 10^{-24}$	$1{,}52 \cdot 10^{-8}$	CO_3^{--}
$0{,}80 \cdot 10^{-24}$	$1{,}03 \cdot 10^{-8}$	H_2O

Daß der Abstand $r = 1{,}59$ nur wenig größer ist als $r = 1{,}52$ bei CO_3^{--}, erklärt sich daher, daß das S mit sechsfach positiver Ladung behaftet ist gegenüber einer vierfach positiven Ladung des C. Der Wert der Polarisierbarkeit stimmt dagegen weniger mit den bekannten Werten überein. Man muß es schon als befriedigend ansehen, daß überhaupt die richtige Größenordnung gefunden wurde, und daß der Wert sich in den Gang, mit kleinerem r abzunehmen, einfügt.

Leider fand Cl. Schaefer bei den Selenaten und Chromaten nur eine charakteristische Frequenz. Die zweite Schwingung liegt anscheinend außerhalb des untersuchten Gebietes.

Will man die Formeln (27) und (28) auch auf NH_4^+ anwenden, muß man bedenken, daß in diesem Falle nicht die Eckpartikel, sondern die Mittelpunktspartikal polarisierbar ist. Aus den Messungen [3]) der Eigen-

---

[1]) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1926.

[2]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924; K. Fajans und G. Joos, ebenda **23**, 1, 1924: H. Kornfeld, ebenda **26**, 205, 1924; Fr. Hund, ebenda **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.

[3]) O. Reinkober, ebenda **3**, 4, 1920; **5**, 192, 1921.

schwingungen von NH_4 ist keine Klarheit über die Lage der Eigenfrequenzen zu gewinnen. Geht man mit plausiblen Werten [1]) für r und α

$$\left.\begin{aligned} r &= 1{,}4 \,.\, 10^{-8}, \\ \frac{\alpha}{r^3} &= 0{,}8 \,.\, 10^{-24} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

in die zu dieser Molekel gehörige, hier nicht weiter angegebene Endformel für ω^2 ein, so findet man, daß das Modell nicht stabil ist, da man ein negatives ω^2 bekommt. Es ist also durchaus möglich, daß NH_4^+ nicht die geometrisch symmetrischste Form des Tetraeders hat. In diesem Falle hätte man eine der Methode von Hund entsprechende Untersuchung auszuführen.

Im folgenden soll eine Berechnung der Eigenschwingungen einer Molekel von der Gestalt eines regulären Tetraeders ohne Berücksichtigung eines speziellen Energieansatzes gegeben werden. Die Schlußformeln gelten also allgemein. Dann folgt eine numerische Ausführung für den Fall des SO_4^{--}.

2. Das mechanische Problem [2]). Wir wählen die drei zweizähligen Symmetrieachsen des Tetraeders als rechtwinkliges Koordinatensystem, dessen Ursprung im Mittelpunkt des Tetraeders liegt. Bezeichnet r den Abstand der Ecken vom Mittelpunkt, so werden die Koordinaten der Partikel:

	0	1	2	3	4
x . . .	0	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$
y . . .	0	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$
z . . .	0	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$+r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-r\sqrt{\frac{1}{3}}$

wo durch den Index 0 die Partikel im Mittelpunkt, durch die Indizes 1 . . . 4 die in den Ecken befindlichen Partikel gekennzeichnet sind. Setzt man $a = r\sqrt{\frac{1}{3}}$, so werden die relativen Koordinaten:

[1]) Die Zahlen sind im Anschluß an die Angaben von Hund (l. c.) für die NH_3-Molekel gewählt.

[2]) Das hier angewandte Verfahren schließt sich an das von Kornfeld (l. c.) beim CO_3-Ion eingeschlagene an.

	01	02	03	04	12	13	14	23	24	34
$x \ldots$	a	$-a$	$-a$	$+a$	$-2a$	$-2a$	0	0	$+2a$	$+2a$
$y \ldots$	a	$-a$	$+a$	$-a$	$-2a$	0	$-2a$	$+2a$	0	$-2a$
$z \ldots$	a	$+a$	$-a$	$-a$	0	$-2a$	$-2a$	$-2a$	$-2a$	0

Dabei gilt

$$x_{kk'} = -x_{k'k}.$$

Die Entwicklung der Energie nach den Verrückungen gibt:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\sum_{kk'}\sum_{x}(\Phi_{kk'})_x u_{kk'x} + \frac{1}{4}\sum_{\substack{kk'\\hh'}}\sum_{xy}(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}})_{xy} u_{kk'x} u_{hh'y} + \cdots, \quad (5)$$

wo [1])

$$(\Phi_{kk'})_x = x_{kk'} \cdot P_{kk'}; \quad P_{kk'} = \left[\frac{1}{r_{kk'}}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{kk'}}\right)\right]_0, \quad (6)$$

$$(\Phi_{\substack{kk'\\hh'}})_{xy} = x_{kk'} y_{hh'} Q_{\substack{kk'\\hh'}} \pm \delta_{xy} \cdot \delta_{k\,h'}^{h} \cdot \delta_{k'\,h}^{h'} \cdot P_{kk'}, \quad (7)$$

$$Q_{\substack{kk'\\hh'}} = \left[\frac{1}{r_{hh'}}\frac{\partial P_{kk'}}{\partial r_{hh'}}\right]_0, \quad (8)$$

$$\delta_{xy} = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \text{ für } \begin{matrix} x = y \\ x \neq y \end{matrix}, \qquad \delta_{k\,h'}^{h} = \begin{cases} 1 & k = h \text{ oder } k = h' \\ 0 \text{ für} & k \neq \begin{cases} h \\ h' \end{cases} \end{cases}.$$

Die Größen $P_{kk'}$ und $Q_{\substack{kk'\\hh'}}$ sind die atomistischen dynamischen Konstanten des Modells. Wegen der Symmetrie gibt es nur zwei ihrem Werte nach verschiedene $P_{kk'}$. Nämlich:

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \left[\frac{1}{r_{0k}}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{0k}}\right)\right]_0, \\ P_2 &= \left[\frac{1}{r_{kk'}}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{kk'}}\right)\right]_0 (k \neq k' \neq 0). \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen für das System liefern folgende Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{k=1}^{4}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_{0k}}\right) &= 0, \\ \sum_{k'=0}^{4}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_{kk'}}\right) &= 0, \quad k \neq 0. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Von diesen ist die erste identisch erfüllt; aus der zweiten folgt:

$$P_1 + 4P_2 = 0. \quad (11)$$

[1]) Vgl. H. Kornfeld, l. c.

Die Größen $Q_{\substack{kk'\\hh'}}$ nehmen sieben verschiedene Werte an:

$$\left.\begin{aligned} &Q_1 = Q_{\substack{0k\\0k}} \qquad Q_2 = Q_{\substack{0k\\0k'}}\ (k \neq k'), \quad Q_3 = Q_{\substack{0k\\k k'}}\ (k \neq k'),\\ &Q_4 = Q_{\substack{0k\\h k'}}\ \left(k \neq \begin{Bmatrix} h\\ k' \end{Bmatrix};\ h \neq 0\right), \qquad Q_5 = Q_{\substack{kk'\\k k'}}\ (k \neq k'),\\ &Q_6 = Q_{\substack{kk'\\kh'}}\ (k' \neq h'), \qquad Q_7 = Q_{\substack{kk'\\hh'}}\ (k \neq k' \neq h \neq h'). \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

$Q_{\substack{kk\\hh'}}$ und $Q_{\substack{kk\\kk}}$ werden als sinnlos $= 0$ definiert.

Infolge der Gleichgewichtsbedingung (10) ist:

$$\left.\begin{aligned} &\Phi_1 = 0,\\ &\Phi_2 = \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{hh'} \sum_{xy} (\Phi_{\substack{kk'\\hh'}})_{xy}\ (u_{kx}\, u_{hy} + u_{k'x}\, u_{h'y} - u_{kx}\, u_{h'y} - u_{k'x}\, u_{hy}). \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Die Kraftkomponente wird daher:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{K}_{kx} &= \frac{\partial \Phi_2}{\partial u_{kx}}\\ &= -\sum_{h} \sum_{y} \left\{ \sum_{k'} \sum_{h'} (\Phi_{\substack{kk'\\hh'}})_{xy} \right\} u_{hy}. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Man erkennt leicht, daß die Matrix der Koeffizienten $(-1) \sum_{k'} \sum_{h'} (\Phi_{\substack{kk'\\hh'}})_{xy}$ symmetrisch ist. Der Koeffizient kann 14 verschiedene Werte annehmen:

$$\left.\begin{aligned} a_0 &= -4a^2 (Q_1 - Q_2) - 4P_1,\\ a_1 &= 0,\\ a_2 &= a^2 (Q_1 - Q_2) + P_1,\\ a_3 &= a^2 (Q_1 - Q_2) + 4a^2 (Q_3 - Q_4),\\ a_4 &= -a^2 (Q_1 - Q_2) - 4a^2 (Q_3 - Q_4),\\ a_5 &= -a^2 Q_1 - 8a^2 (Q_3 + Q_5 + Q_6) - P_1 - 3P_2,\\ a_6 &= -a^2 Q_1 - 4a^2 (2Q_3 + Q_5 + 3Q_6),\\ a_7 &= a^2 Q_1 + 4a^2 (Q_3 + Q_4 + Q_5 + 2Q_5 + Q_7) + P_2,\\ a_8 &= a^2 Q_2 + 4a^2 (Q_3 + Q_4 + Q_5 + 3Q_6),\\ a_9 &= -a^2 Q_2 - 2a^2 (Q_3 + 3Q_4 + 6Q_6 + 2Q_7),\\ a_{10} &= -a^2 Q_2 - 8a^2 (Q_4 + Q_6 + Q_7) + P_2,\\ a_{11} &= a^2 Q_2 + 2a^2 (Q_3 + 3Q_4 + 6Q_6 + 2Q_7),\\ a_{12} &= a^2 Q_1 + 4a^2 (2Q_3 + Q_5 + 3Q_6),\\ a_{13} &= -a^2 Q_2 - 4a^2 (Q_3 + Q_4 + Q_5 + 3Q_6). \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Es bestehen, wie man sieht, zwischen den Koeffizienten einfache Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} a_3 &= -a_4 \\ a_6 &= -a_{12} \\ a_8 &= -a_{13} \\ a_9 &= -a_{11} \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Die Matrix schreibt sich unter Benutzung der Bezeichnungen (15) folgendermaßen:

u_{0x}	u_{0y}	u_{0z}	u_{1x}	u_{1y}	u_{1z}	u_{2x}	u_{2y}	u_{2z}	u_{3x}	u_{3y}	u_{3z}	u_{4x}	u_{4y}	u_{4z}	
a_0	a_1	a_1	a_2	a_3	a_3	a_2	a_3	a_4	a_2	a_4	a_3	a_2	a_4	a_4	$\mathfrak{K}_{0x}$
	a_0	a_1	a_3	a_2	a_3	a_3	a_2	a_4	a_4	a_2	a_4	a_4	a_2	a_3	$\mathfrak{K}_{0y}$
		a_0	a_3	a_3	a_2	a_4	a_4	a_2	a_3	a_4	a_2	a_4	a_3	a_2	$\mathfrak{K}_{0z}$
			a_5	a_6	a_6	a_7	a_8	a_9	a_7	a_9	a_8	a_{10}	a_{11}	a_{11}	$\mathfrak{K}_{1x}$
				a_5	a_6	a_8	a_7	a_9	a_{11}	a_{10}	a_{11}	a_9	a_7	a_8	$\mathfrak{K}_{1y}$
					a_5	a_{11}	a_{11}	a_{10}	a_8	a_9	a_7	a_9	a_8	a_7	$\mathfrak{K}_{1z}$
						a_5	a_6	a_{12}	a_{10}	a_{11}	a_9	a_7	a_9	a_{13}	$\mathfrak{K}_{2x}$
							a_5	a_{12}	a_9	a_7	a_{13}	a_{11}	a_{10}	a_9	$\mathfrak{K}_{2y}$
								a_5	a_{11}	a_{13}	a_7	a_{13}	a_{11}	a_7	$\mathfrak{K}_{2z}$
									a_5	a_{12}	a_6	a_7	a_{13}	a_9	$\mathfrak{K}_{3x}$
										a_5	a_{12}	a_{13}	a_7	a_{11}	$\mathfrak{K}_{3y}$
											a_5	a_{11}	a_9	a_{10}	$\mathfrak{K}_{3z}$
												a_5	a_{12}	a_{12}	$\mathfrak{K}_{4x}$
													a_5	a_6	$\mathfrak{K}_{4y}$
														a_5	$\mathfrak{K}_{4z}$

(17)

Entsprechend der physikalischen Aussage, daß eine Translation und eine Drehung des ganzen Modells an den Partikeln keine Kräfte hervorrufen, muß die Determinante der Matrix verschwinden, was man leicht unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung (11) verifiziert.

3. Lösung der Schwingungsgleichungen. Durch den Ansatz

$$u_k = U_k e^{-i\omega t} \qquad (18)$$

erhalten wir die Schwingungsgleichungen. Bezeichnen wir die Masse im Mittelpunkt mit m_0, so lautet z. B. die erste Schwingungsgleichung:

$$\begin{aligned} \omega^2 m_0 U_{0x} &+ a_0 U_{0x} + a_1 U_{0y} + a_1 U_{0z} + a_2 U_{1x} + a_3 U_{1y} + a_3 U_{1z} \\ &+ a_2 U_{2x} + a_3 U_{2y} + a_4 U_{2z} + a_2 U_{3x} + a_4 U_{3y} + a_3 U_{3z} \\ &+ a_2 U_{4x} + a_4 U_{4y} + a_4 U_{4z} = 0. \end{aligned}$$

Wir erhalten ein System (S) von 15 Schwingungsgleichungen, deren Eigenwerte ω^2 die beobachteten Frequenzen darstellen. Von diesen sind zunächst sechs Frequenzen gleich Null zu setzen, die den drei Trans-

lationen und drei Rotationen entsprechen. Ferner kommen nicht zur Beobachtung solche Schwingungen, deren elektrisches Moment

$$M_x = \sum_k e_k U_{kx}; \quad M_y = \sum_k e_k U_{ky}; \quad M_z = \sum_k e_k U_{kz} \tag{19}$$

verschwindet. Man nennt diese Schwingungen inaktiv. Es treten davon um so mehr auf, je symmetrischer das Modell ist. Schließlich kann es auch vorkommen, daß infolge der Symmetrie zwei oder drei Schwingungen zusammenfallen.

Die Lösung der Gleichungen gelingt durch die Bemerkung, daß das System der 15 Gleichungen gegen gewisse Transformationen invariant ist. Man kann dann geeignete Substitutionen angeben, die das System in mehrere voneinander unabhängige Gruppen von Gleichungen spalten.

Das System (S) ist invariant gegen die Transformation:

$$\begin{array}{lll} U_{1x} \leftrightarrow U_{2x}, & U_{1y} \leftrightarrow U_{2y}, & U_{1z} \leftrightarrow -U_{2z}, \\ U_{3x} \leftrightarrow U_{4x}, & U_{3y} \leftrightarrow U_{4y}, & U_{3z} \leftrightarrow -U_{4z}, \\ U_{0x} \longrightarrow U_{0x}, & U_{0y} \longrightarrow U_{0y}, & U_{0z} \longrightarrow -U_{0z}. \end{array}$$

Zum Beispiel:

	u_{0x}	u_{0y}	u_{0z}	u_{1x}	u_{1y}	u_{1z}	u_{2x}	u_{2y}	u_{2z}	u_{3x}	u_{3y}	u_{3z}	u_{4x}	u_{4y}	u_{4z}
$\mathfrak{K}_{1x}$	a_2	a_3	a_3	a_6	a_6	a_6	a_7	a_8	a_9	a_7	a_9	a_8	a_{10}	a_{11}	a_{11}
$\mathfrak{K}_{2x}$	a_2	a_3	a_4	a_7	a_8	a_{11}	a_5	a_6	a_{12}	a_{10}	a_{11}	a_9	a_7	a_9	a_{13}

Wir führen nun als neue Variable ein:

$$\begin{array}{ll} \overline{U}_{1x} = U_{1x} + U_{2x}, & \overline{U}_{3x} = U_{3x} + U_{4x}, \\ \overline{U}_{2x} = U_{1x} - U_{2x}, & \overline{U}_{4x} = U_{3x} - U_{4x} \end{array}$$

zyklisch in x, y, z. Wir schreiben die Gleichungen in diesen Variablen und nehmen die Transformation (20) vor. Dabei wechseln

$$\overline{U}_{2x}, \quad \overline{U}_{4x}, \quad \overline{U}_{2y}, \quad \overline{U}_{4y}, \quad \overline{U}_{1z}, \quad \overline{U}_{3z}, \quad \overline{U}_{0z}$$

das Vorzeichen, während $\overline{U}_{1x}$ usw. das Vorzeichen behalten. Die transformierten Gleichungen gehören ebenfalls zum System (S). Durch Addition und Subtraktion erhält man 2 Gruppen von Gleichungen, von denen die eine nur die die Vorzeichen wechselnden, die andere die übrigen Variablen enthält. Die 15 Gleichungen des Systems (S) spalten sich in 7 Gleichungen vom Typ:

$$b_{0z}\overline{U}_{0z} + a_{0z}\overline{U}_{0z} + \sum_{k=1,3} a_{kz}\overline{U}_{kz} + \sum_{k=2,4}\sum_{x}^{y} a_{kx}\overline{U}_{kx} = 0 \tag{S^1}$$

(entspr. für $\overline{U}_{1z}$ usw.)

und in 8 Gleichungen vom Typ

$$b_{0x}\overline{U}_{0x} + \sum_{x}^{y} a_{0x}\overline{U}_{0x} + \sum_{k=1,3}\sum_{x}^{y} a_{kx}\overline{U}_{kx} + \sum_{k=2,4} a_{kz}\overline{U}_{kz} = 0 \qquad (S^2)$$

(entspr. für $\overline{U}_{0y}$ usw.).

Diese Gleichungen sind invariant gegen die Transformation:

$$\left.\begin{aligned} &\overline{U}_{1x} \leftrightarrow \overline{U}_{3x}, \quad \overline{U}_{1y} \leftrightarrow -\overline{U}_{3y}, \quad \overline{U}_{1z} \leftrightarrow \overline{U}_{3z}, \\ &\overline{U}_{2x} \leftrightarrow \overline{U}_{4x} \text{ usw.}, \quad \overline{U}_{0x} \longrightarrow \overline{U}_{0x} \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

In den ursprünglichen Variablen lautet dies:

$$\begin{aligned} &U_{1x} \leftrightarrow U_{3x}, \quad U_{1y} \leftrightarrow -U_{3y}, \quad U_{1z} \leftrightarrow U_{3z}, \\ &U_{2x} \leftrightarrow U_{4x} \text{ usw.}, \quad U_{0x} \longrightarrow U_{0x} \text{ usw.} \end{aligned}$$

Man hat z. B.:

	u_{0x}	u_{0y}	u_{0z}	u_{1x}	u_{1y}	u_{1z}	u_{2x}	u_{2y}	u_{2z}	u_{3x}	u_{3y}	u_{3z}	u_{4x}	u_{4y}	u_{4z}
$\mathfrak{K}_{1x}$	a_2	a_3	a_3	a_5	a_6	a_6	a_7	a_8	a_9	a_7	a_9	a_8	a_{10}	a_{11}	a_{11}
$\mathfrak{K}_{3x}$	a_2	a_4	a_3	a_7	a_{11}	a_8	a_{10}	a_9	a_{11}	a_5	a_{12}	a_6	a_7	a_{13}	a_9

Wie vorhin werden auch hier neue Variablen eingeführt:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{1x} &= \overline{U}_{1x} + \overline{U}_{3x}, \quad \tilde{U}_{2x} = \overline{U}_{2x} + \overline{U}_{4x}, \\ \tilde{U}_{3x} &= \overline{U}_{1x} - \overline{U}_{3x}, \quad \tilde{U}_{4x} = \overline{U}_{2x} - \overline{U}_{4x} \end{aligned}$$

zyklisch in x, y, z. Durch Anwendung der Transformation (21) erhält man Gleichungen, in denen $\tilde{U}_{0y}$, $\tilde{U}_{1y}$, $\tilde{U}_{2y}$, $\tilde{U}_{3x}$, $\tilde{U}_{3z}$, $\tilde{U}_{4x}$, $\tilde{U}_{4z}$ mit entgegengesetztem Vorzeichen auftreten. Addition und Subtraktion geben folgende Spaltung: Die 7 Gleichungen (S^1) spalten in 3 Gleichungen vom Typ

$$b'_{2y}\tilde{U}_{2y} + a'_{2y}\tilde{U}_{2y} + a'_{3z}\tilde{U}_{3z} + a'_{4x}\tilde{U}_{4x} = 0 \qquad (S_1)$$

(entspr. für $\tilde{U}_{3z}$, $\tilde{U}_{4x}$),

ferner in 4 Gleichungen vom Typ

$$b'_{0z}\tilde{U}_{0z} + a'_{0z}\tilde{U}_{0z} + a'_{1z}\tilde{U}_{1z} + a'_{2x}\tilde{U}_{2x} + a'_{4y}\tilde{U}_{4y} = 0. \qquad (S_2)$$

Die 8 Gleichungen (S^2) spalten in 4 Gleichungen vom Typ

$$b'_{0y}\tilde{U}_{0y} + a'_{0y}\tilde{U}_{0y} + a'_{1y}\tilde{U}_{1y} + a'_{3x}\tilde{U}_{3x} + a'_{4z}\tilde{U}_{4z} = 0, \qquad (S_3)$$

ferner in 4 Gleichungen vom Typ

$$b'_{0x}\tilde{U}_{0x} + a'_{0x}\tilde{U}_{0x} + a'_{1x}\tilde{U}_{1x} + a'_{2z}\tilde{U}_{2z} + a'_{3y}\tilde{U}_{3y} = 0 \qquad (S_4)$$

Man sieht schon jetzt, daß die Schwingungen des Systems (S_1) inaktiv sind. Denn aus

$$(S_2) = (S_3) = (S_4) \equiv 0 \qquad (22)$$

folgt eine Beziehung zwischen den Amplituden der einzelnen Partikel, die zeigt, daß das elektrische Moment der Schwingungen verschwindet:

$$\left.\begin{aligned} U_{1x} &= U_{2x} = -U_{3x} = -U_{4x}, \quad U_{1z} = -U_{2z} = -U_{3z} = U_{4z}, \\ U_{1y} &= -U_{2y} = U_{3y} = -U_{4y}, \quad U_{0x} = U_{0y} = U_{0z} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Bei der Betrachtung der Koeffizienten der Systeme (S_2), (S_3), (S_4) sieht man, daß die Systeme ineinander übergehen, wenn man folgende Vertauschung der Variablen vornimmt:

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{U}_{1x} \to \tilde{U}_{1y}, \\ &\tilde{U}_{k'x} \to \tilde{U}_{(k'-1)y}; \quad \tilde{U}_{0x} \to \tilde{U}_{0y}, \\ &\qquad k' = 4, 3, 2 \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

zyklisch in x, y, z, und zwar geht

$$(S_2) \to (S_3) \to (S_4) \to (S_2). \tag{25}$$

In den ursprünglichen Variablen lautet die Transformation (24):

$$\left.\begin{aligned} &U_{1x} \to U_{1y}, \\ &U_{k'x} \to U_{(k'-1)y}; \quad U_{0x} \to U_{0y} \text{ (zyklisch in } x, y, z). \\ &\qquad k' = 4, 3, 2 \end{aligned}\right\} \tag{24a}$$

Die Invarianz gegen diese Transformation erkennt man z. B.:

	u_{0x}	u_{0y}	u_{0z}	u_{1x}	u_{1y}	u_{1z}	u_{2x}	u_{2y}	u_{2z}	u_{3x}	u_{3y}	u_{3z}	u_{4x}	u_{4y}	u_{4z}
$\mathfrak{R}_{2x}$	a_2	a_3	a_4	a_7	a_8	a_{11}	a_5	a_6	a_{12}	a_{10}	a_{11}	a_9	a_7	a_9	a_{13}
$\mathfrak{R}_{4y}$	a_4	a_2	a_3	a_{11}	a_7	a_8	a_9	a_{10}	a_{11}	a_{13}	a_7	a_9	a_{12}	a_5	a_6

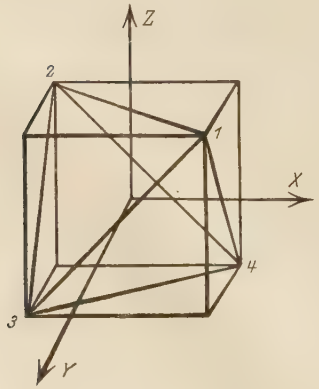

Fig. 1.

Bei Anwendung derselben Transformation transformiert sich das System (S_1) in sich. Man erkennt auch hieraus die Sonderstellung des Systems (S_1).

Die Transformationen (20), (21), (24) haben alle geometrische Bedeutung, und zwar bedeutet (20) eine Umklappung um die Z-Achse, (21) eine Umklappung um die Y-Achse. Die Umklappung um die X-Achse ergibt keine neue Spaltung, da sie mit den vorigen Operationen durch die Beziehung $X.Y.Z = 1$ verknüpft ist. Die Invarianz gegen (20) und (21) bedeutet also Invarianz gegen die Operationen der Vierergruppe, der Grundsymmetrie des Tetraeders. Die geometrische Bedeutung der Transformation (24a) ist die Drehung um eine der drei-

zähligen Achsen, eine Operation der zyklischen Gruppe, die in Verbindung mit den Operationen der Vierergruppe die Operationen der Tetraedergruppe ergibt.

Aus (25) erkennt man, daß (S_2), (S_3), (S_4) dieselben Eigenwerte besitzen. Wir können uns also darauf beschränken, nur noch ein System, (S_2) z. B., zu behandeln. Die sich ergebenden Schwingungen sind dreifach, aktiv und unpolarisiert, da jede Schwingung zwei Parameter enthält und man deshalb dem elektrischen Moment jede beliebige Richtung im Raume geben kann.

Durch Anwendung des Schwerpunktsatzes:

$$m_0 U_0 + m_1 (U_1 + U_2 + U_3 + U_4) = 0,$$

und des Flächensatzes:

$$m_0 [\mathfrak{r}_0 U_0] + m_1 \{[\mathfrak{r}_1 U_1] + [\mathfrak{r}_2 U_2] + [\mathfrak{r}_3 U_3] + [\mathfrak{r}_4 U_4]\} = 0$$

reduziert sich das System auf folgende zwei Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} (\omega^2 m_1 + A_{00})\, \tilde{U}_{1z} + A_{01} \cdot \tilde{U}_{2x} &= 0, \\ A_{10} \cdot \tilde{U}_{1z} + (-\omega^2 m_1 + A_{11})\, \tilde{U}_{2x} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Hierin bedeuten die A_{ik}:

$$A_{00} = -a_2 \left(1 + 4\frac{m_1}{m_0}\right), \qquad A_{10} = a_3 \left(1 + 4\frac{m_1}{m_0}\right),$$
$$A_{01} = 2\, a_4, \qquad A_{11} = a_8 + 2\, a_9 + a_{10} - a_5 - a_6,$$

oder, wenn die a_i in Abhängigkeit von den dynamischen Konstanten des Modells, $P_{kk'}$ und $Q_{\substack{kk' \\ hh'}}$, dargestellt werden:

$$\left.\begin{aligned} A_{00} &= -[a^2 (Q_1 - Q_2) + P_1] \left(1 + 4\frac{m_1}{m_0}\right), \\ A_{01} &= -[2\, a^2 (Q_1 - Q_2) + 8\, a^2 (Q_3 - Q_4)], \\ A_{10} &= [a^2 (Q_1 - Q_2) + 4\, a^2 (Q_3 - Q_4)] \left(1 + 4\frac{m_1}{m_0}\right), \\ A_{11} &= 2\, a^2 (Q_1 - Q_2) + 16\, a^2 (Q_3 - Q_4 + Q_5 - Q_7). \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Für die Eigenfrequenzen erhält man aus (26) durch Nullsetzen der Determinante:

$$\omega_{1,2}{}^2 = \frac{1}{2\, m_1} (A_{11} - A_{00}) \pm \sqrt{\frac{1}{m_1{}^2} (A_{00} \cdot A_{11} - A_{10} \cdot A_{01}) + \frac{1}{4\, m_1{}^2} (A_{11} - A_{00})^2}. \tag{28}$$

Die Schwingungsformen findet man durch Nullsetzen der Variablen der Systeme (S_1), (S_3), (S_4):

$$U_{1x} = -U_{2x} = U_{3x} = -U_{4x} = U_{1y} = -U_{2y} = -U_{3y} = U_{4y},$$

$$U_{1z} = U_{2z} = U_{3z} = U_{4z} = -\frac{m_0}{m_1} U_{0z};\ U_{0x} = U_{0y} = 0.$$

Die Eckpartikel schwingen der Mittelpunktspartikel entgegengesetzt, ferner 1 und 2, 3 und 4 einander entgegengesetzt. Die vollständige Bestimmung der Schwingungsform geschieht durch die numerische Rechnung; bei pos. $U_{1x} : U_{1z}$ schwingen die Eckpartikel abwechselnd in das Tetraeder hinein, im anderen Falle (neg. $U_{1x} : U_{1z}$) schwingen die Eckpartikel außerhalb des Tetraeders.

Die Gleichungen (27) und (28) sind unabhängig von jedem speziellen Energieansatz und liefern die Eigenfrequenzen einer jeden 5atomigen Molekel, auf die die Operationen der Tetraedergruppe anwendbar sind.

4. Numerische Berechnung der Eigenfrequenzen von SO_4^{--}: Der Energieansatz lautet:

$$\Phi = -2Ze^2 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{r_{0k}} + 2e^2 \sum_{k,j=1}^{4} \frac{1}{r_{kj}} + be^2 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{r_{0k}^5}$$
$$+ \frac{1}{2\alpha} \sum_{k=1}^{4} \mathfrak{p}_k^2 - Ze \sum_{k=1}^{4} \frac{(\mathfrak{p}_k \mathfrak{r}_{0k})}{r_{0k}^3} + 2e \sum_{k,j=1}^{4} \frac{(\mathfrak{p}_k \mathfrak{r}_{kj})}{r_{kj}^3}. \qquad (29)$$

Die Momente $\mathfrak{p}_k$ stellen sich so ein, daß die Energie als Funktion der $\mathfrak{p}_k$ ein Minimum ist, also

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathfrak{p}_{kx}} = 0.$$

Daraus folgt

$$\frac{1}{\alpha} \mathfrak{p}_k = Ze \frac{\mathfrak{r}_{0k}}{r_{0k}^3} - Ze \sum_{\substack{k,j=1 \\ k \neq j}}^{4} \frac{\mathfrak{r}_{kj}}{r_{kj}^3}. \qquad (30)$$

Setzt man (30) in (29) ein, so findet man unter Berücksichtigung von

$$(\mathfrak{r}_{jk} \mathfrak{r}_{ik}) = \frac{1}{2}(r_{jk}^2 + r_{ik}^2 - r_{ji}^2),$$

$$\Phi = -2Ze^2 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{r_{0k}} + 2e^2 \sum_{k=1}^{4} \sum_{j=1}^{4} \frac{1}{r_{kj}} + be^2 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{r_{0k}^5}$$
$$- \frac{\alpha e^2}{2} Z^2 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{r_{0k}^4} - 2\alpha e^2 \sum_{k=1}^{4} \sum_{j=1}^{4} \frac{1}{r_{kj}^4} + \alpha e^2 Z \sum_{k=1}^{4} \sum_{j=1}^{4} (0k, jk)$$
$$- \alpha e^2 \sum_{k=1}^{4} \sum_{j=1}^{4} \sum_{i=1}^{4} (jk, ik).$$

Hierin ist

$$(jk, ik) = \frac{1}{r_{jk}^3 r_{ik}} + \frac{1}{r_{jk} r_{ik}^3} - \frac{r_{ji}^2}{r_{jk}^3 r_{ik}^3}.$$

Aus (6) und (8) erhält man für die dynamischen Konstanten:

$$P_1 = 2Ze^2\frac{1}{r^3} + 2\alpha e^2 Z\frac{1}{r^6}\left(Z - \left(\frac{3}{2}\right)^2\sqrt{\frac{3}{2}}\right) - 5be^2\frac{1}{r^7},$$

$$Q_1 = -6Ze^2\frac{1}{r^5} - 3\alpha e^2 Z\frac{1}{r^8}\left(4Z - \frac{51}{8}\sqrt{\frac{3}{2}}\right) + 35be^2\frac{1}{r^9},$$

$$Q_2 = \alpha e^2 Z\frac{1}{r^8}\left(\frac{3}{2}\right)^2\cdot\sqrt{\frac{3}{2}},$$

$$Q_3 = \frac{1}{4}Q^2,$$

$$Q_4 = 0,$$

$$P_2 = -\frac{e^2}{r^3}\left(\frac{3}{4}\right)\sqrt{\frac{3}{2}} - \alpha e^2 Z\frac{1}{r^6}\cdot\frac{3}{8}\sqrt{\frac{3}{2}} + \frac{\alpha e^2}{r^6}\left(\frac{3}{4}\right)^2\cdot 3,$$

$$Q_5 = \frac{e^2}{r^5}\left(\frac{3}{4}\right)^3\sqrt{6} + \frac{\alpha e^2}{r^8}\left(\frac{3}{4}\right)^3\sqrt{\frac{3}{2}} - \frac{\alpha e^2}{r^8}\cdot 5\cdot\left(\frac{3}{4}\right)^4\cdot\frac{3}{2},$$

$$Q_6 = -\frac{\alpha e^2}{r^8}\left(\frac{3}{4}\right)^5\cdot\frac{3}{2},$$

$$Q_7 = 0.$$

Die Abstoßungskonstante wird hieraus mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung (11) eliminiert. Setzt man für Z seinen Wert + 6 ein, so wird:

$$P_1 = \frac{e^2}{r^3}\cdot 3{,}674 + \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 4{,}27,$$

$$a^2 Q_1 = \frac{e^2}{r^3}\cdot 7{,}43 - \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 16{,}74,$$

$$a^2 Q_2 = \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 4{,}38,$$

$$a^2 Q_3 = \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 1{,}094; \qquad a^2 Q_5 = \frac{e^2}{r^3}\cdot 0{,}34 + \frac{\alpha e^2}{r^6}\cdot 0{,}24.$$

Setzt man hierin

$e = 4{,}77\,.\,10^{-10}$, $m_1 = 16\,m_H$, $m_0 = 32\,m_H$, $m_H = 1{,}662\,.\,10^{-24}$,

so bekommt man aus (28):

$$\omega_{1,2}^2 = \left(22{,}98\cdot\frac{1}{r^3} - 30{,}58\cdot\frac{\alpha}{r^6}\right)\cdot 10^4$$

$$\pm\sqrt{\frac{0{,}374}{r^6}\left(-346{,}8 + \frac{\alpha}{r^3}231{,}17 + \frac{\alpha^2}{r^6}577{,}7\right) + \left(22{,}98\cdot\frac{1}{r^3} - 30{,}58\cdot\frac{\alpha}{r^6}\right)^2}\cdot 10^4.$$

Aus den beobachteten Frequenzen bei 9 μ und 16 μ berechnet man r und α, wie in 1 angegeben.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Lebenslauf

Ich, Karl Theodor Bubenzer, genannt Rolan, wurde am 10. Juli 1904 als Sohn des Theaterdirektors Franz Rolan in Charlottenburg geboren. Ich besuchte das Ratsgymnasium in Hannover. An dieser Anstalt bestand ich Ostern 1922 die Reifeprüfung. Von Ostern 1921 bis Herbst 1925 studierte ich auf der Technischen Hochschule Hannover und der Universität Göttingen Mathematik und Naturwissenschaften.

Den Herren Professoren der Technischen Hochschule Hannover und der Universität Göttingen spreche ich meinen Dank aus. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. M. Born, der mich bei meinem Studium mit Rat und Tat unterstützt hat.